

Self-cleaning, water-repellent synthetic polymer fiber, used e.g. for tents, sports clothing and carpets, made by impregnating fiber with a suspension of hydrophobic particles and then removing the solvent

Publication number: DE10118348

Publication date: 2002-10-17

Inventor: OLES MARKUS (DE); NUN EDWIN (DE)

Applicant: CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH (DE)

Classification:

- international: **A41D31/00; D06M23/14; A41D31/00; D06M23/00;**
(IPC1-7): C08J7/12; C09D7/02; D01F1/10; D01F6/60;
D02G3/44; D03D27/00

- European: A41D31/00; A41D31/00C; D06M23/14

Application number: DE20011018348 20010412

Priority number(s): DE20011018348 20010412

Also published as:



WO02084013 (A3)

WO02084013 (A2)

AU2002251015 (A8)

[Report a data error here](#)

Abstract of DE10118348

The invention relates to a polymer fiber, which has a self-cleaning and water-repellent surface and which is comprised of: A) at least one synthetic fiber material, and; B) a synthetic, at least partially hydrophobic surface with elevations and depressions made of particles that are joined to the fiber material A in a fixed manner without the use of adhesives, resins or varnishes. The polymer fiber is obtained by treating the fiber material A with at least one solvent that contains the particles in undissolved form followed by removing the solvent, whereby at least a portion of the particles are joined to the surface of the synthetic fiber material (A) in a fixed manner. This treatment ensues either during the production of the fiber and/or after its production.

Synthetic polymer fiber (A) with a self-cleaning, water-repellent surface has an artificial hydrophobic surface (B) with peaks and valleys comprising particles which are firmly attached to (A) without adhesives, resins or varnish, formed by treatment of (A) during and/or after its production with a solvent containing these particles, followed by removal of solvent. An Independent claim is also included for polymer fiber as described above (without specifying the method of formation).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



19

BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12

Offenlegungsschrift

10

DE 101 18 348 A 1

21

Aktenzeichen:

101 18 348.8

22

Anmeldetag:

12. 4. 2001

43

Offenlegungstag:

17. 10. 2002

51

Int. Cl.7:

C 08 J 7/12

D 01 F 1/10

D 01 F 6/60

C 09 D 7/02

D 02 G 3/44

D 03 D 27/00

DE 101 18 348 A 1

<div>71</div> Anmelder: CREAVIS Gesellschaft für Technologie und Innovation mbH, 45772 Marl, DE	<div>72</div> Erfinder: Oles, Markus, Dipl.-Phys. Dr., 45525 Hattingen, DE; Nun, Edwin, Dr., 48727 Billerbeck, DE
---	---

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54
- Polymerfaser mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche
- 57
- Polymerfaser mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus

A) mindestens einem synthetischen Fasermaterial und

B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Fasermaterial A fest verbunden sind, erhalten durch Behandlung des Fasermaterials A mit zumindest einem Lösemittel, welches die Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des synthetischen Fasermaterials A fest verbunden werden, und die Behandlung entweder während der Herstellung der Faser und/oder nach deren Herstellung erfolgt.

DE 101 18 348 A 1

DE 101 18 348 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche.

5 [0002] Es ist bekannt, dass zum Erzielen einer guten Selbstreinigung einer Oberfläche die Oberfläche neben einer sehr hydrophoben Oberfläche auch eine gewisse Rauigkeit aufweisen muß. Geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die Oberfläche reinigen (WO 96/04123; US 3 354 022).

10 [0003] Stand der Technik ist gemäß EP 0 933 388, dass für solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von > 1 und eine Oberflächenenergie von weniger als 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben wachsartigen Material gebildete Oberfläche der Pflanze weist Erhebungen auf, die einige μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im Wesentlichen nur mit diesen Spitzen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben.

15 [0004] CH-PS-268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silicagel strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch Öle und Harze auf Basis von Organosiliziumverbindungen auf der Oberfläche fixiert (Beispiele 1 bis 6).

20 [0005] EP 0 909 747 lehrt ein Verfahren zur Erzeugung einer selbstreinigenden Oberfläche. Die Oberfläche weist hydrophobe Erhebungen mit einer Höhe von 5 bis 200 μm auf. Hergestellt wird eine derartige Oberfläche durch Aufbringen einer Dispersion von Pulverpartikeln und einem inerten Material in einer Siloxan-Lösung und anschließendem Aushärten. Die strukturbildenden Partikel werden also durch ein Hilfsmedium am Substrat fixiert.

25 [0006] WO 00/58410 kommt zu dem Ergebnis, dass es technisch möglich ist, Oberflächen von Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen. Die hierfür nötigen Oberflächenstrukturen aus Erhebungen und Vertiefungen haben einen Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstrukturen im Bereich von 0,1 bis 200 μm und eine Höhe der Erhebung im Bereich 0,1 bis 100 μm . Die hierfür verwendeten Materialien müssen aus hydrophoben Polymeren oder dauerhaft hydrophobiertem Material bestehen. Ein Lösen der Teilchen aus der Trägermatrix muss verhindert werden.

30 [0007] Der Einsatz von hydrophoben Materialien, wie perfluorierten Polymeren, zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt. Eine Weiterentwicklung dieser Oberflächen besteht darin, die Oberflächen im μm -Bereich bis nm-Bereich zu strukturieren. US PS 5599489 offenbart ein Verfahren, bei dem eine Oberfläche durch Beschuss mit Partikeln einer entsprechenden Größe und anschließender Perfluorierung besonders abweisend ausgestattet werden kann. Ein anderes Verfahren beschreibt H. Saito et al. in "Service Coatings International", 4, 1997, S. 168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebracht, wobei eine stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser mit einer erheblich reduzierten Vereisungsneigung dargestellt wurde.

35 [0008] Das Prinzip ist der Natur entlehnt. Kleine Kontaktflächen erniedrigen die Van-der Waal's Wechselwirkung, die für die Haftung an ebenen Oberflächen mit niedriger Oberflächenenergie verantwortlich ist. Beispielsweise sind die Blätter der Lotuspflanze mit Erhebungen aus einem Wachs versehen, die die Kontaktfläche zu Wasser herabsetzen. WO 00/58410 beschreibt die Strukturen und beansprucht die Ausbildung selbiger durch Aufsprühen von hydrophoben Alkoholen, wie Nonacosan-10-ol oder Alkandiolen, wie Nonacosan-5,10-diol. Nachteilig hieran ist die mangelhafte Stabilität der selbstreinigenden Oberflächen, da Detergenzien zur Auflösung der Struktur führen.

40 [0009] Verfahren zur Herstellung dieser strukturierten Oberflächen sind ebenfalls bekannt. Neben der detailgetreuen Abformung dieser Strukturen durch eine Masterstruktur im Spritzguss oder Prägeverfahren sind auch Verfahren bekannt, die das Aufbringen von Partikeln auf eine Oberfläche nutzen (US 5 599 489).

[0010] Gemeinsam ist aber, dass das selbstreinigende Verhalten von Oberflächen durch ein sehr hohes Aspektverhältnis beschrieben wird. Hohe Aspektverhältnisse sind technisch nur sehr schwer realisierbar und besitzen eine geringe mechanische Stabilität.

45 [0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polymerfasern zu finden, die sehr gute wasserabweisende und selbstreinigende Oberflächen aufweisen, wobei diese Eigenschaften im täglichen Gebrauch der hergestellten Gegenstände aus diesen Polymerfasern erhalten bleiben müssen und wobei die Polymerfasern durch ein Verfahren, welches ohne großen technischen Aufwand durchzuführen ist, herstellbar sind. Auf das Befestigen von Partikeln durch Klebstoff und dergleichen sollte im Hinblick auf die Eigenschaften der Polymerfasern im Gebrauch verzichtet werden können.

50 [0012] Es bestand auch die Aufgabe, Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche zu finden, die ein hohes Aspektverhältnis der Erhebungen, einen hohen Randwinkel mit Wasser und über ein nicht-prägendes Verfahren auf die Polymerfasern gebracht werden können.

55 [0013] Überraschenderweise wurde gefunden, dass es möglich ist, Partikel mit der Oberfläche von Polymerfasern dauerhaft zu verbinden. Durch Behandlung der Polymerfasern mit Partikeln und Lösemittel konnte die gestellte Aufgabe gelöst werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels sind die Partikeln fest mit der Polymerfaser verbunden, ohne dass diese zerstört wurde.

[0014] Gegenstand der Erfindung sind Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus

60 A) mindestens einem synthetischen Fasermaterial

und

65 B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Fasermaterial A fest verbunden sind,

erhalten durch Behandlung des Fasermaterials A mit zumindest einem Lösemittel, welches die Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des synthetischen Fasermaterials

DE 101 18 348 A 1

als A fest verbunden werden, und die Behandlung entweder während der Herstellung der Faser und/oder nach deren Herstellung erfolgt.

[0015] Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus

A) mindestens einem synthetischen Fasermaterial

und

B) einer künstlichen, zumindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Fasermaterial A fest verbunden sind,

sowie deren Verwendung zur Herstellung von Gegenständen.

[0016] Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Polymerfaser mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche und die daraus hergestellten Gegenstände durchaus auch mit Wasser mit Detergenzien in Berührung kommen dürfen. Die selbstreinigenden Eigenschaften der Oberfläche gehen dabei nicht verloren. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Detergenzien wieder vollständig ausgewaschen werden und eine hydrophobe Oberfläche vorliegt.

[0017] Die Polymerfaser A kann durch die verschiedensten gebräuchlichen Polymere gebildet sein, wie z. B. aus Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrolen, Polyester, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten, sowie deren Gemische oder Copolymere.

[0018] Im folgenden werden die einsetzbaren Polymerfasern näher charakterisiert.

[0019] Polymerfasern können durch verschiedene Verfahren hergestellt werden. Ein weit verbreitetes Verfahren ist das sogenannte Schmelzspinnen. Die Schmelze wird mittels Zahnradpumpen mit hoher Schergeschwindigkeit durch eine Lochplatte gedrückt und mit Stickstoff gekühlt. Für die meisten Fasern aus thermoplastischen Kunststoffen, wie PET, PA66, PE oder PP, ist dieses Verfahren geeignet. Fasern werden meist mit geschützten Markennamen gehandelt, Beispiele sind Perlon®, Diolen®, Trevira®, Orleón®, aber auch Trivialnamen wie Acrylfasern, Polyesterfasern, Olefinfasern, Aramidfasern usw., sind gebräuchlich.

[0020] Beim Schmelzspinnen werden geschmolzene Polymere unter Stickstoff durch einen Spinkopf mit vielen Düsen von 50 bis 400 µm Ø gepresst. Die resultierenden Fäden werden mit Geschwindigkeiten von bis zu 4.000 m/min. gezogen, wobei sie erkalten und sich verfestigen. Das Aufwickeln auf Trommeln erfolgt mit höherer Geschwindigkeit, wodurch die Fäden verstreckt werden. Schmelzspinnen lassen sich wegen der erforderlichen hohen Temperaturen nur schmelzbare und thermostabile Polymere, wie z. B. Polyolefine, aliphatische Polyamide, aromatische Polyester und Glas. Einige Polymere bauen unter den Spinbedingungen ab. Monomere, oligomere und niedermolekulare Zersetzungsprodukte schlagen sich als Spinrauch auf den Spinaggregaten nieder.

[0021] Wenn durch seitlich an den Spindüsen angebrachten Luftdüsen mit hoher Geschwindigkeit heiße Luft entlang geblasen wird, werden die Filamente zu Mikrofasern.

[0022] Ein weiteres Verfahren, das sogenannte Trockenspinnen, eignet sich für thermoinstabile Polymere in leichtflüchtigen Lösungsmitteln, z. B. 30% Polyacrylnitril, PAN in N,N-Dimethylformamid, DMF, 20% Cellulosetriacetat in Dichlormethylen und 15–20% aromatische Polyamide in DMF + 5% LiCl. Den austretenden Fäden wird in einem langen Kanal Warmluft bzw. Stickstoff entgegen geblasen, wobei die Lösungsmittel verdunsten und die Fäden erstarren. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 300–400 m/min. Hier können den Lösungsmitteln die gewünschten Partikel beigemischt werden, wobei praktisch im Herstellungsprozess die Oberfläche der Fasern mikrostrukturiert wird.

[0023] Das Nassspinnen wird für thermostabile Polymere verwendet, für die keine leichtflüchtigen Lösungsmittel bekannt sind. Das Fällbad ist hier nicht N₂ oder Luft wie beim Trockenspinnen, sondern ein Fällungsmittel für das Polymer. Beispiele sind das Erspinnen von Rayon aus 7–10%-igen wässrigen Lösungen des Natriumcelluloseacetates in schwefelsaurer Lösung von Natrium- und Zinkacetat, von 10–18% wässrigen Polyvinylalkohollösungen in wässrigen Lösungen von Natriumsulfat, oder von 15–20% Acetonlösung von Methacryl in wässriges Aceton. Auch hier können wieder dem jeweiligen Lösungsmittel die Partikel zugesetzt werden.

[0024] Als Partikel können solche eingesetzt werden, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren aufweisen. Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 µm aufweisen. Es können auch Partikel mit Durchmessern von kleiner als 500 nm eingesetzt werden. Geeignet sind aber auch Partikel, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2–100 µm zusammenlagern.

[0025] Im Allgemeinen sind die Partikel derart an der Oberfläche der Polymerfasern gebunden, dass sie untereinander Abstände von 0–10 Partikeldurchmesser aufweisen.

[0026] Überraschenderweise wurde bei den erfindungsgemäßen Polymerfasern gefunden, dass die Partikel auf dem Fasermaterial A nicht sehr eng beieinander liegen müssen. Vielmehr ist es möglich, dass das Fasermaterial A nur punktuell mit Partikeln belegt ist und freie Flächen von 2–3 Durchmesser der Partikel möglich sind.

[0027] Die Benetzung von Festkörpern lässt sich durch den Randwinkel, den ein Wassertropfen mit der Oberfläche bildet, beschreiben. Ein Randwinkel von 0 Grad bedeutet dabei eine vollständige Benetzung der Oberfläche. Die Messung des Randwinkel an Fasern erfolgt in der Regel nach der Wilhelmy Methode. Dabei wird der Faden von einer Flüssigkeit benetzt und die Kraft, mit der die Faser aufgrund der Oberflächenspannung in die Flüssigkeit gezogen wird, gemessen. Je höher der Randwinkel ist, um so schlechter kann die Oberfläche benetzt werden.

[0028] Das Aspektverhältnis ist definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der Struktur der Oberfläche.

[0029] Die erfindungsgemäßen Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche weisen hohe Randwinkel und ein hohes Aspektverhältnis der Erhebungen auf.

[0030] Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel eine strukturierte Oberfläche haben. Vorzugsweise wer-

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer:

DE 101 18 348 A1

Int. Cl. 7:

C 08 J 7/12

Offenlegungstag:

17. Oktober 2002

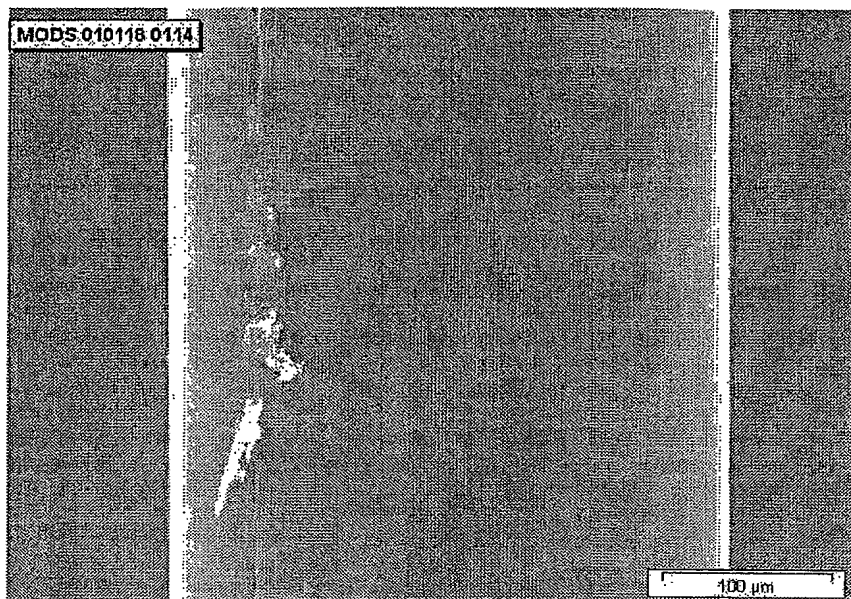


Bild 1: Polyamidfaser

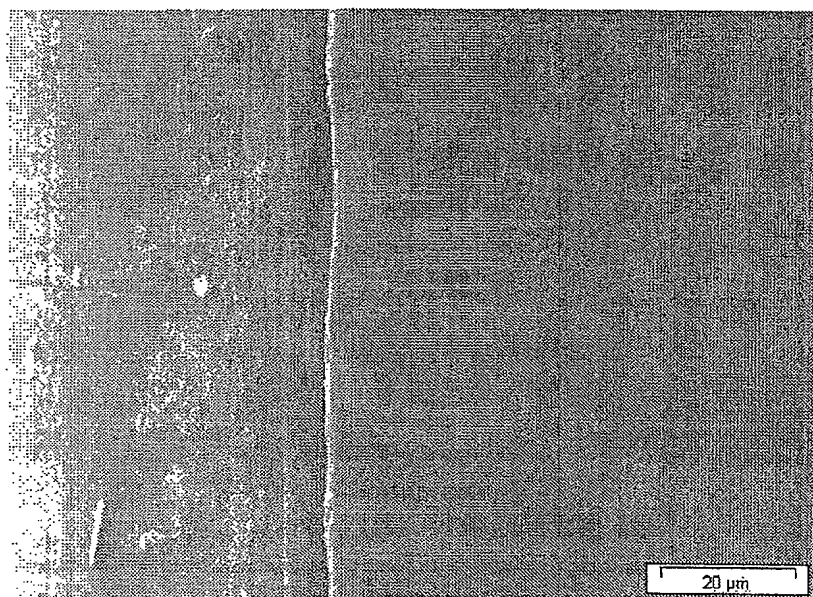


Bild 2 Polyamidfaser

ZEICHNUNGEN SEITE 2

Nummer:

DE 101 18 348 A1

Int. Cl.7:

C 08 J 7/12

Offenlegungstag:

17. Oktober 2002

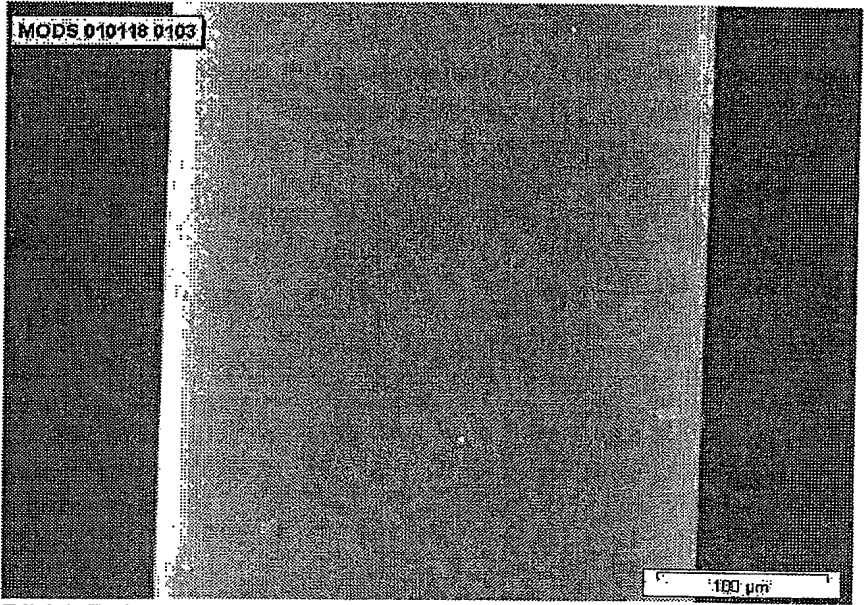


Bild 3 Polyamidfaser + Partikel

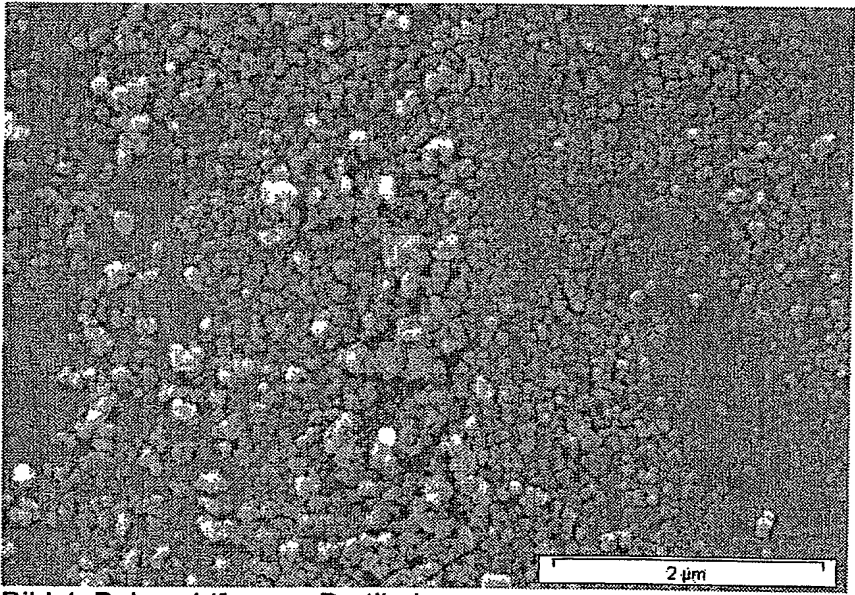


Bild 4: Polyamidfaser + Partikel